

УДК 533.93

ОЦЕНКА ОШИБОК ПРИМЕНЕНИЯ БЕЗГРАДИЕНТНОГО МЕТОДА К НЕКОТОРЫМ ЗАДАЧАМ ДИНАМИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Колесникова Е.В., Русин Л.Ю.

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва
rusin@chph.ras.ru

Аннотация

Использование безградиентного метода деформированного многогранника для поиска экстремума целевой функции в задачах динамики элементарных процессов позволяет быстро определить энергетическое состояние продуктов элементарного процесса. Однако, как и в большинстве поисковых методов, расчеты безградиентными методами могут сопровождаться погрешностями, связанными со сложной формой поверхности целевой функции. Эти погрешности связаны с возникновением локальных экстремумов на гиперповерхности целевой функции. Анализ результатов применения метода деформируемого многогранника к задаче определения условий наиболее глубокой стабилизации продуктов рекомбинации ионов, представленных в [1] и [2], показал, что в 5–7% рассчитанных состояний молекул обнаруживается влияние локальных минимумов, несколько искажающих конечные результаты. В работе предложен метод нахождения и устранения ложных минимумов целевой функции при определении оптимальных условий прямой трехтельной рекомбинации. Метод позволяет получить наиболее точные результаты и избежать возникновения локальных минимумов. Для третьего тела $R = \text{Xe}, \text{Kr}$ и Hg были получены точные значения начальных кинематических параметров столкновения трех частиц, приводящих к образованию молекулы CsBr с минимальной внутренней энергией. Полученные результаты анализируются с целью определения зависимости глубины стабилизации молекулы CsBr от начальных энергий реагентов в области энергий столкновения ионов и пары ионов с третьим телом от 1 до 10 эВ. Этот анализ подтвердил высокую точность получаемых наборов кинематических параметров, отвечающих глубокой стабилизации продуктов рекомбинации.

AN ESTIMATE OF ERRORS IN USING A CERTAIN GRADIENT-FREE METHOD OF SEARCHING FOR THE EXTREMUM OF THE GOAL FUNCTION IN THE PROBLEMS OF DYNAMICS OF ELEMENTARY PROCESSES

Using the gradient-free deformed polyhedron method to search for the extremum of the goal function in the problems of dynamics of elementary processes enables one to determine quickly the energy state of the products of the elementary process. However, as in most of the search methods, calculations employing gradient-free methods can be accompanied by errors due to a complicated shape of the goal function surface. These errors are connected with local extrema on the goal function hypersurface. The results of applying the deformed polyhedron method to the problem of determining the conditions for the deepest stabilization of the ion recombination products (see [1] and [2]) have been analyzed. This analysis shows that in 5–7% of the calculated molecule states, one can detect an effect of local minima that somewhat distort the final results. In the paper, a method is proposed for finding and eliminating false minima of the goal function in determining the optimal conditions of direct three-body recombination. This method allows one to obtain the most accurate results and to avoid the emergence of local minima. For the third body $R = \text{Xe}, \text{Kr}$, and Hg , the precise values of the initial kinematic parameters for a collision of the three particles have been computed that yield the formation of the CsBr molecule with the minimal internal energy. The results obtained are analyzed in order to determine the dependence of the stabilization depth of the CsBr molecule on the initial reagent energies as the ion encounter energy and the collision energy of the ionic pair and the third body range between 1 and 10 eV. This analysis has confirmed a high

accuracy of the collections of the kinematic parameters calculated that correspond to a deep stabilization of the recombination products.

1 Введение

Один из существенных вопросов динамики элементарных процессов состоит в определении оптимальных условий столкновения, при которых этот процесс наиболее вероятен. Для процесса трехтельной рекомбинации, например, оптимальные условия могут определять степень стабилизации образующихся продуктов, включая образование молекул-продуктов с наиболее низкой внутренней энергией или образования молекул в заданных квантовых состояниях. Такая постановка задачи эквивалентна определению максимальной или заданной доли энергии, переданной третьему телу.

В работах [1,2] рассмотрены результаты определения условий, при которых осуществляется максимальная стабилизация продуктов рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- , при их центральном столкновении (т.е. прицельный параметр b_i столкновения ионов равен нулю) в присутствии атома Хе как третьего тела в областях обеих энергий столкновения 1—10 эВ. Для решения этой задачи был использован один из безградиентных методов, использующий деформируемые многогранники для нахождения экстремума целевой функции, которая представляет зависимость минимальной энергии E_m образующейся молекулы от набора кинематических параметров столкновения трех частиц. Использование этого метода позволяет достаточно быстро определить кинематические условия столкновения, определяющие траекторию процесса в заданных энергетических параметрах и получить соответствующие значения необходимых кинематических параметров. В принципе описанные в этих работах методы с соответствующими изменениями структуры целевой функции могут применяться для определения условий образования продуктов в заданных квантовых состояниях. Таким образом, получаемая информация дает наиболее полное описание динамики элементарного процесса в рамках используемой поверхности потенциальной энергии (ППЭ), управляющей столкновениями частиц. Следует отметить, что достоверность получаемых данных существенным образом зависит от структуры ППЭ и достаточности статистики получаемых данных.

Настоящая статья посвящена анализу возможных ошибок, возникающих при использовании описанного в [1,2] метода применительно к исследованиям трехтельной рекомбинации одноатомных ионов в присутствии третьего тела (Kr, Хе, Hg) на примере модельного взаимодействия ионов



Статья построена следующим образом. После настоящего введения в разделе 2 кратко описывается использованный метод нахождения условий образования продуктов с минимальной внутренней энергией и тактика его применения при сложной топографии поверхности. В разделе 3 рассматриваются методы определения ложных минимумов. Раздел 4 посвящен оценке разброса значений внутренней энергии молекулы CsBr в условиях множественных ложных минимумов. В разделе 5 рассматривается возможность использования средней квадратичной оценки целевой функции для определения качественных характеристик гиперповерхности. Заключение содержит основные выводы, полученные в данной работе.

2 Безградиентный метод деформированного многогранника и тактика его применения при сложной топографии гиперповерхности

Динамика прямой трехтельной рекомбинации и обратного ей процесса индуцированной столкновениями диссоциации определяется структурой ППЭ, которая описана в ряде работ (см. например, [3]), а также начальными кинематическими условиями – энергиями частиц, прицельными параметрами, углами пространственной ориентации и некоторыми другими. Центральным понятием используемого метода является так называемая целевая функция, нахождение экстремального значения которой составляет конечную цель расчетов. В рассматриваемой задаче целевой функцией $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ является внутренняя энергия E_M молекулы CsBr, минимальное значение которой соответствует максимальной стабилизации образующейся молекулы CsBr. Таким образом, формальная постановка оптимизационной задачи выглядит как поиск минимума целевой функции $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$, где x_1, x_2, \dots, x_N – независимые переменные, соответствующие начальным кинематическим условиям. Поэтому в задаче оптимизации набора кинематических параметров формулируется как поиск минимума функции $E_M(E_i, E_R, b_i, b_R, \Theta, \Phi)$, где:

- E_i — начальная энергия относительного движения ионов Cs^+ и Br^- ,
- E_R — энергия столкновения третьего тела с парой рекомбинирующих ионов,
- b_i – прицельный параметр сближения ионов, в настоящей работе $b_i = 0$,
- b_R — прицельный параметр третьего тела относительно центра масс рекомбинирующей пары,
- Θ — угол между вектором скорости третьего тела и линией, соединяющей центры ионов Cs^+ и Br^- ,
- Φ — угол между проекцией оси CsBr на плоскость YOZ и осью OY.

Углы Θ и Φ определяются в сферической системе координат. В качестве направления оси OX принимается направление, противоположное направлению вектора скорости третьего тела.

Поскольку энергии E_i и E_R более удобно задавать по сетке, чем выбирать случайным образом, то в формализованной постановке оптимизационной задачи остаются три независимых переменных: b_R, Θ и Φ , и задача в целом может формулироваться следующим образом. Для каждого из задаваемых по сетке сочетаний энергий E_i и E_R в диапазоне 1 — 10 эВ с шагом 1 эВ найти значения начальных параметров b_R, Θ и Φ в при которых внутренняя энергия $E_M(b_R, \Theta, \Phi)$ молекулы CsBr будет минимальна, т.е. образующаяся молекула будет наиболее стабильной. Диапазоны изменения кинематических параметров составляют $0 \leq b_R \leq b_{\max}$, $0^\circ \leq \Theta \leq 180^\circ$, $0^\circ \leq \Phi \leq 360^\circ$.

Исходным алгоритмом для метода деформируемого многогранника является алгоритм с правильным симплексом, разработанный первоначально для статистического планирования эксперимента. Этот метод был впервые предложен в 1962 году Спендлеем, Хекстом и Химсвортом [4,5].

Правильным (регулярным) симплексом в пространстве E^n называется совокупность $(n + 1)$ равноудаленных друг от друга точек в n -мерном пространстве. Здесь n – число факторов (независимых переменных), влияющих на процесс. Так, например, если факторов два, то симплексом является правильный треугольник. Поскольку в рассматриваемой задаче число независимых переменных равно трем, то число вершин симплекса равно четырем, и симплекс представляет собой правильный тетраэдр. Симплекс обладает тем важным для дальнейшего поиска оптимальных параметров свойством, что при удалении какой-либо его вершины можно, используя оставшиеся вершины и заменив удаленную вершину на новую, получить новый симплекс с помощью добавления новой вершины. Это свойство лежит в основе перемещения симплекса по поверхности отклика в локально оптимальном на каждом шаге направлении.

В методе Спендлея, Хекста и Химсворта минимизируется функция n независимых переменных с использованием $n + 1$ вершин деформируемого многогранника в E^n . Каждая вершина может быть идентифицирована вектором x . Вершина (точка) в E^n , в которой значение $f(x)$ максимально, проектируется через центр тяжести (центроид) оставшихся вершин. Улучшенные (например, более низкие) значения целевой функции находятся последовательной заменой точки с максимальным значением $f(x)$ на более «хорошие» точки, пока не будет найден минимум $f(x)$. Использование правил уменьшения размера симплекса и предотвращения циклического движения в окрестности экстремума позволяют осуществить поиск, не использующий производные и в котором величина шага на любом этапе k фиксирована, а направление поиска можно изменять.

Принципиально описанный выше алгоритм для удобства использования может быть представлен следующим образом.

Начальный многогранник выбирается в виде регулярного (правильного) симплекса, где $k = 0$ – номер шага (этапа поиска).

Пусть

$$x_i^{(k)} = [x_{i1}^{(k)} \dots, x_{ij}^{(k)} \dots, x_{in}^{(k)}]^T, i = 1, \dots, n + 1 \quad (2)$$

является i -ой вершиной (точкой) симплекса в E^n на k -ом этапе поиска, $k = 0, 1, \dots$, и пусть значение целевой функции в $x_i^{(k)}$ равно $f(x_i^{(k)})$. Кроме того, отметим те векторы x многогранника, которые дают максимальное значение $f(x)$.

Определим

$$f(x_h^{(k)}) = \max\{f(x_1^{(k)}), \dots, f(x_{n+1}^{(k)})\}, \quad (3)$$

где $x_h^{(k)} = x_i^{(k)}$, и соответственно найдем вершину симплекса с максимальным значением целевой функции в ней.

Поскольку многогранник в E^n состоит из $n + 1$ вершин x_1, \dots, x_{n+1} , обозначим через x_c центр тяжести всех вершин, исключая x_h . Тогда координаты этого центра определяются формулой:

$$x_c = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1, i \neq h}^{n+1} x_i^k. \quad (4)$$

Подробно описанная в [2] процедура отыскания вершины в E^n , в которой $f(x)$ имеет лучшее значение, состоит из последовательности операций отражения и нового поиска вершины с максимальным значением целевой функции.

Определенные практические трудности, встречающиеся при использовании регулярных симплексов, а именно – отсутствие ускорения поиска и трудности при проведении поиска на искривленных «оврагах» и «хребтах» топографии поверхности, привели к необходимости разработки улучшенных методов. Методы с деформируемым симплексом позволяют управлять размером и формой симплекса в зависимости от того, удачен или неудачным был шаг поиска. Таким образом, эти методы являются настраиваемыми в зависимости от состояния процесса. Они позволяют сделать поиск более быстрым.

Наиболее распространенным методом, использующим деформируемые симплексы, является метод, предложенным Дж. Нелдером и Р. Мидом [6]. Скорость движения симплекса меняется в зависимости от того, удачным или неудачным был сделанный шаг. Нелдер и Мид предложили метод поиска, несколько более сложный по сравнению с прямым поиском, но оказавшийся весьма эффективным по сравнению с прямым поиском и легко осуществляемым на ЭВМ. В методе Нелдера и Мида симплекс может изменять свою форму

и, таким образом, уже не будет оставаться симплексом. Именно поэтому более подходящим является название «деформируемый многогранник».

В методе Нелдера и Мида минимизируется функция n независимых переменных с использованием $n + 1$ вершин деформируемого многогранника в E^n . Каждая вершина может быть идентифицирована вектором x . Вершина (точка) в E^n , в которой значение $f(x)$ максимально, проектируется через центр тяжести (центроид) оставшихся вершин. Улучшенные (более низкие) значения целевой функции находятся последовательной заменой точки с максимальным значением $f(x)$ на более «хорошие» точки, пока не будет найден минимум $f(x)$. Подробно метод Нелдера-Мида описан в [2].

С помощью операции растяжения и сжатия размеры и форма деформируемого многогранника адаптируются к топографии целевой функции. В результате деформируемый многогранник в противоположность жесткому симплексу адаптируется к топографии целевой функции, вытягиваясь вдоль длинных наклонных плоскостей, изменяя направление в изогнутых впадинах и сжимаясь в окрестности минимума, что определяет эффективность рассмотренного метода.

Этот метод в силу его простоты, высокой скорости работы, приспособляемости к сложной форме поверхности целевой функции, возможности различных усовершенствований алгоритма, был выбран для решения задачи определения условий, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr.

Следует иметь в виду, что симплексный метод, так же как и другие методы оптимизации, является локальным методом поиска экстремума. Если существует несколько экстремумов критерия оптимальности, то этот метод позволяет найти тот из них, который расположен ближе к точкам исходного симплекса. Поэтому, если есть подозрение существования нескольких экстремумов критерия оптимальности, нужно осуществить их поиск, каждый раз начиная оптимизацию из новой области факторного пространства. Затем следует сравнить между собой найденные оптимальные условия и из всех вариантов выбрать наилучший.

В [1] был применен метод деформируемого многогранника со случайным выбором пяти различных начальных точек (b_R , Θ , Φ) поиска при заданных по сетке энергиях реагентов и выбором среди полученных результатов наилучшего – того, в котором полученное значение внутренней энергии молекулы CsBr минимально.

Источником ошибок в определении минимумов, полученных в [1], является сложная форма поверхности целевой функции $E_M(b_R, \Theta, \Phi)$ – с большим количеством непредсказуемо расположенных локальных минимумов различной глубины, в которые зачастую «скатывается» конечный результат применения оптимизационного метода. Таким образом, для отдельных узлов (E_i , E_R), в основном в расширенной постановке задачи - с двумя прицельными параметрами [7], с помощью алгоритма деформируемого многогранника были найдены именно локальные, не самые глубокие, минимумы. Возможная погрешность представленных в [1] результатов, т.е. предположительное влияние данного источника ошибок, составила порядка 0,003 эВ. На такую величину в среднем значения минимумов, представленных в [1], превышают результаты, полученные далее в настоящей работе. Введение в постановку задачи двух прицельных параметров – b_i и b_R – приводит к еще большему усложнению задачи, т.к. второй прицельный параметр b_i задается с помощью еще двух углов ориентации – Θ_A и Φ_A , поэтому при задаваемых по сетке энергиях реагентов (E_i , E_R) целевая функция $f(x_1, \dots, x_N)$ будет задаваться как $E_M(b_i, b_R, \Theta, \Phi)$. Таким образом, в постановке задачи с двумя прицельными параметрами уже не 3, а с большим числом независимых переменных, и при этом все особенности поверхности целевой функции, характерные для задачи с одним прицельным параметром, такие, как сложная форма с увеличенным количеством беспорядочно расположенных локальных минимумов, многократно усиливаются.

С целью проверки точности полученных в [1,2] значений начальных кинематических параметров, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr, были проведены расчеты с использованием генератора случайных чисел, с помощью которого генерировались кинематические условия для до 10^7 траекторий. Такое количество траекторий было выбрано для того, чтобы с достаточной надежностью проверить, являются ли полученные в [1,2] минимумы глобальными. Среди рассчитанных 10^7 траекторий было обнаружено несколько таких совокупностей значений начальных кинематических параметров – прицельного параметра b_R и углов ориентации Θ и Φ , при которых внутренняя энергия молекулы CsBr E_M может достигать значений, меньших, чем в полученных минимумах. Для уточнения полученных в [1,2] результатов были проведены дополнительные расчеты значений начальных параметров, приводящих к максимально глубокой стабилизации молекулы CsBr. Эти значения также определялись с помощью метода деформируемого многогранника, однако рассчитывалось большое количество минимумов с двумя различными способами задания начала поиска минимумов: выбор случайных значений (b_R , Θ , Φ) по всей области возможных значений и выбор случайных значений (b_R , Θ , Φ) в узкой области вблизи уже полученных минимумов. Каждым из способов рассчитывалось по 100 минимумов.

3 Поиск ложных экстремумов (алгоритмы проверки минимумов на глобальность)

Ложными минимумами в настоящей работе называются минимумы локальные, то есть те точки (b_R , Θ , Φ) при заданных R , E_i , E_R , при которых значения целевой функции – $E_M(b_R, \Theta, \Phi)$ формально удовлетворяют условию минимальности.

Точка (b_R , Θ , Φ) является точкой локального минимума функции $E_M(b_R, \Theta, \Phi)$, если существует проколота окрестность (т.е. такая окрестность точки, из которой исключена эта точка) $U(b_R, \Theta, \Phi)$ такая, что

$$\forall x \in U(b_R, \Theta, \Phi) E_M(x) \geq E_M(b_R, \Theta, \Phi), \quad (5)$$

т.е. являются результатами поиска минимума внутренней энергии молекулы CsBr с помощью метода деформируемого многогранника, однако не являются самым глубоким минимумом для данных R , E_i , E_R .

С целью определения и устранения ложных минимумов были использованы два алгоритма проверки минимумов на глобальность и проведено сравнение результатов этих методов между собой, а также с результатами, полученными в [1].

Первый алгоритм заключается в случайном выборе начальной точки поиска в малой окрестности полученных минимумов (рис.1а). Применение этого алгоритма несколько меняет тактику использования самого метода, которая включает теперь другой по сравнению с [1] способ выбора начальной точки поиска, а также поиск наиболее глубокого минимума не среди 5, как в [1], а среди 100 минимумов, как показано на рис.1а. Изменение способа выбора начальной точки в первом алгоритме заключается в том, что начальная точка поиска минимумов выбирается случайным образом в малой окрестности тех минимумов, которые были получены в методе, изложенном в [1]. Например, изменение начальных значений b_R , с которых начинается поиск минимума методом деформируемого многогранника, может происходить в окрестности 0,5 а.е. полученных в [1] значений b_R в точке минимума для каждого узла (R , E_i , E_R), изменение начальных значений Θ может происходить в окрестности 2° полученных в [1] значений Θ в точке минимума для каждого узла (R , E_i , E_R), и соответственно изменение начальных значений Φ – в окрестности 4° полученных в [1] значений Φ в точке минимума для каждого узла (R , E_i , E_R).



Рис.1а. Блок-схема метода деформируемого многогранника для определения значений начальных кинематических параметров, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr, с выбором начальных точек поиска вблизи получаемых минимумов

Второй алгоритм заключается в случайном выборе начальной точки поиска практически по всей области определения значений кинематических параметров (рис.1b). Этот алгоритм сохраняет тот же способ выбора начальных точек поиска минимумов для каждого узла (R , E_i , E_R), который использовался в [1]: начальные значения b_R , с которых начинается поиск минимума методом деформируемого многогранника, выбираются случайным образом в интервале от 0 а.е до 3 а.е. Большие значения b_R не выбираются в качестве начальных для поиска минимума, т.к. при них область рекомбинации узкая и часты выходы при поиске за пределы области рекомбинации. При этом обнаруживаемые минимумы внутренней энергии молекулы CsBr являются неглубокими, т.е. молекула CsBr образуется в гораздо более возбужденном состоянии, чем при малых значениях b_R . Начальные значения Θ выбираются случайным образом в диапазоне от 0° до 180° (по всей области определения), начальные значения Φ – случайным образом от 0° до 360° (по всей области определения). Выбор значений Θ и Φ ничем не ограничен, поскольку их значения меньше влияют на степень возбуждения образующейся молекулы, чем значения параметра b_R . Отличие второго алгоритма от его использования в [1] заключается в расчете большего числа минимумов для выбора из них наиболее глубокого – 100 минимумов вместо 5 в [1].



Рис.1b. Блок-схема метода деформируемого многогранника для определения значений начальных кинематических параметров, приводящих к максимальной стабилизации молекулы CsBr, с выбором начальных точек поиска по всей области определения параметров b_R , Θ , Φ

Сравнение методов, алгоритмы которых представлены на рис.1a и 1b, позволяет выбрать наиболее эффективный метод определения начальной точки поиска в зависимости от конкретного содержания задачи. Далее для результатов, полученных с помощью этих методов, можно определить наиболее эффективный по наличию самого глубокого минимума (как правило, достаточно большого количества таких наиболее глубоких минимумов) и соответственно провести отсев остальных минимумов, как локальных.

Кроме проблемы локальных, неглубоких, минимумов, проведенные нами расчеты выявили следующую проблему. Глобальный минимум с наименьшими для данного узла (E_i , E_R) значениями E_M нередко оказывается не единственным. В некоторых случаях таких минимумов с различными значениями (b_R , Θ , Φ) несколько – как правило, от 2 до 5 (например, при $R = Kr$, $E_i = 1$ эВ, $E_R = 1$ эВ глобальный минимум с $E_M = 0,304930$ эВ достигается при $b_R = 1,963$ а.е., $\Theta = 66,764^\circ$, $\Phi = 273,001^\circ$ и при $b_R = 1,964$ а.е., $\Theta = 66,796^\circ$, $\Phi = 86,912^\circ$). Возможно появление практически плоских участков гиперповерхности вблизи глобального минимума, где значения E_M могут практически не изменяться при довольно большом разбросе значений других параметров, например, угла Φ . Так при $R = Kr$, $E_i = 2$ эВ, $E_R = 4$ эВ значения E_M в окрестности глобального минимума ($b_R = 0,105$ а.е., $\Theta = 61,111^\circ$, $\Phi = 356,819^\circ$, $E_M = 0,073540$ эВ) меняются не более, чем на 0,001 эВ при изменении значений Φ от 340° до 20° . Кроме того, при больших значениях E_R и особенно при $R = Kg$ выявляется интересная закономерность – значение E_M в точке глобального минимума может совсем не зависеть от значений Φ на всем диапазоне от 0° до 360° . Происходит это только при $b_R = 0$ а.е. и $\Theta = 0^\circ$ и при $E_i = 1-4$ эВ, $E_R = 8-10$ эВ, а также $E_i = 5-8$ эВ, $E_R = 9-10$ эВ. Из этих случаев можно сделать вывод о том, что значения угла Φ в меньшей степени, чем значения других параметров, влияют на значения E_M . В случаях с несколькими глобальными минимумами, а также с плоскими участками, как небольшими, так и распространяющимися на все возможные значения угла Φ , выбор глобального минимума может производиться следующим образом. При прочих равных условиях глобальный минимум выбирается таким, чтобы он наименее отличался по значениям в нем E_M , b_R , Θ , Φ от глобальных минимумов в соседних (по энергиям реагентов) узлах. Такой выбор глобального минимума может быть на этом этапе работы наиболее удобен для изучения зависимостей результата трехтельной рекомбинации молекулы CsBr от начальных параметров. Выявление одинаковых значений E_M в точке минимумов при различных значениях угла Φ требует дальнейшего изучения зависимостей внутренней энергии молекулы CsBr от начальных кинематических параметров, особенно от угла Φ , с точки зрения детальной динамики.

Сравнение полученных результатов показало, что расчеты вблизи имеющихся минимумов улучшили результат в 6 из 100 узлов (E_i , E_R), ухудшили в 2 из 100, в остальных случаях получились те же значения. Однако, расчет по всей области изменения начальных параметров, но с большим числом случайных выборов начальных условий, улучшил результат поиска минимумов в 92 из 100 случаев, в оставшихся 8 - было получено то же значение с точностью до 10^{-6} эВ. Улучшения значений наиболее глубокого получаемого минимума составляет для различных узлов порядка от 10^{-6} до 10^{-3} эВ. Таким образом, более эффективным оказался метод с выбором начальных значений кинематических параметров по всей области определения, блок-схема которого представлена на рис.1b.

Было проведено сравнение полученных с помощью выбранного в настоящей работе и представленного на рис.1b метода результатов с результатами, полученными в [1]. На рис.2a представлена зависимость внутренней энергии молекулы CsBr в точке минимума от энергий реагентов до примененного в настоящей работе усовершенствования метода определения минимумов внутренней энергии молекулы CsBr, на рис.2b – после усовершенствования, на рис.2a и 2b третьим телом является $R = Xe$. На рис.3a и 3b соответственно представлены зависимости внутренней энергии молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Kr$ соответственно до и после усовершенствования, и аналогично – на рис.4a и 4b при $R = Hg$.

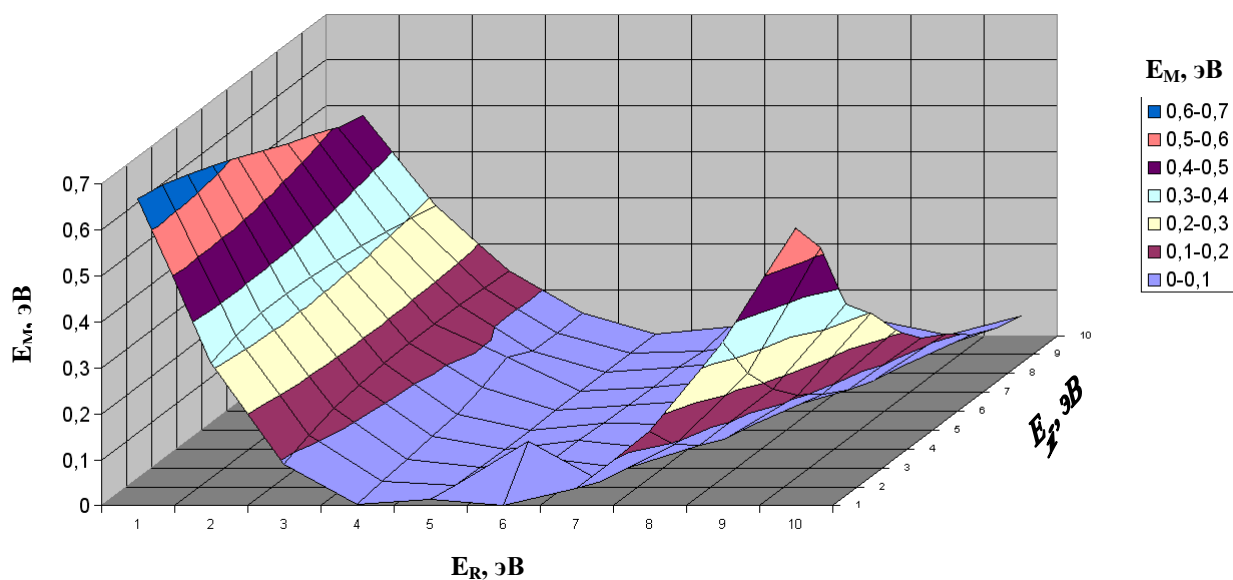


Рис.2а. Зависимость внутренней энергии E_M в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Xe$, до усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 5 рассчитываемых минимумов)

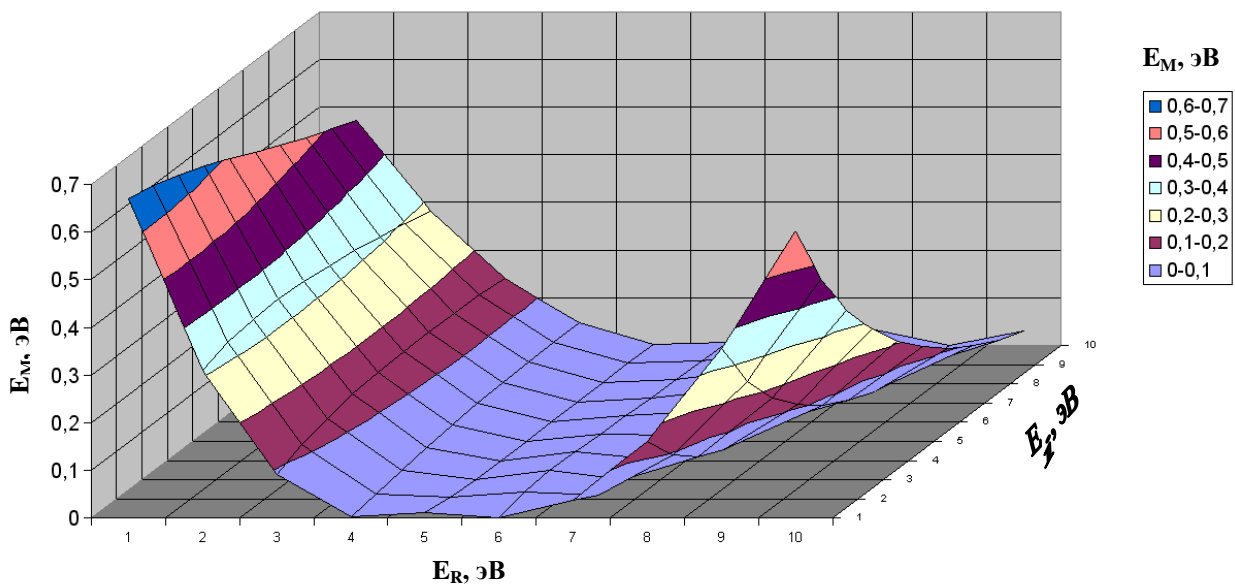


Рис.2b. Зависимость внутренней энергии E_M в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Xe$, после усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 100 рассчитываемых минимумов)

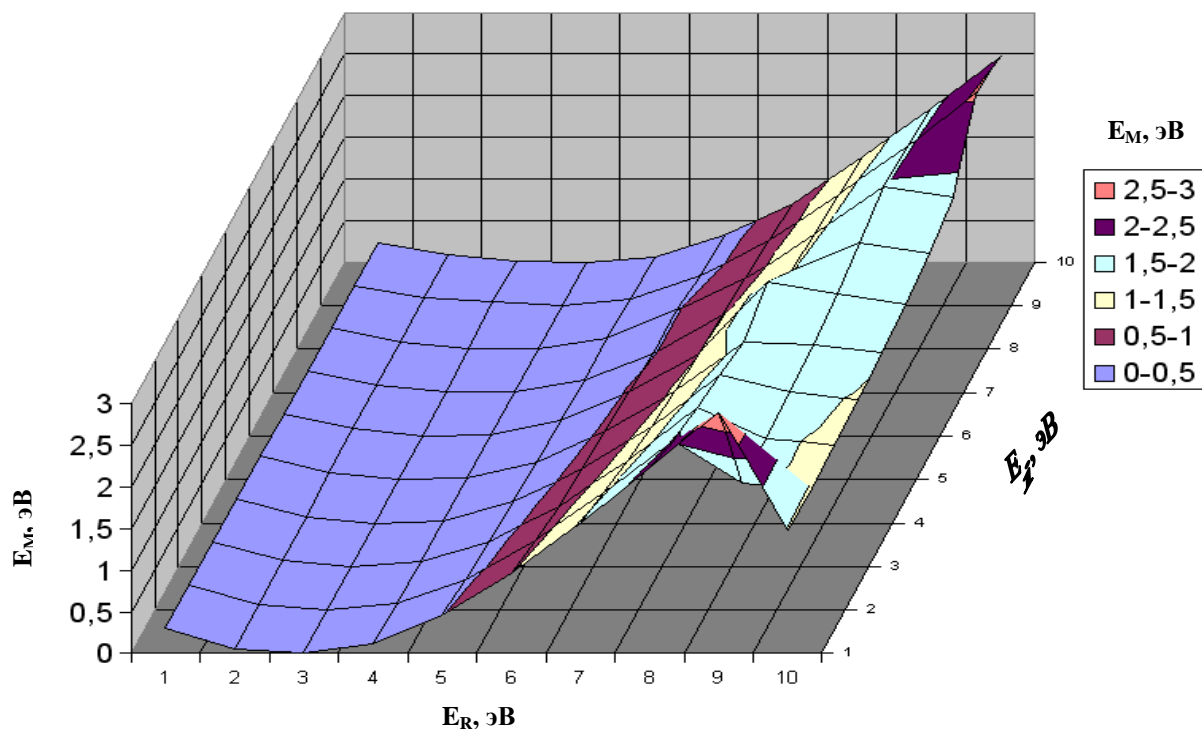


Рис.3а. Зависимость внутренней энергии E_M в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Kr$, до усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 5 рассчитываемых минимумов)

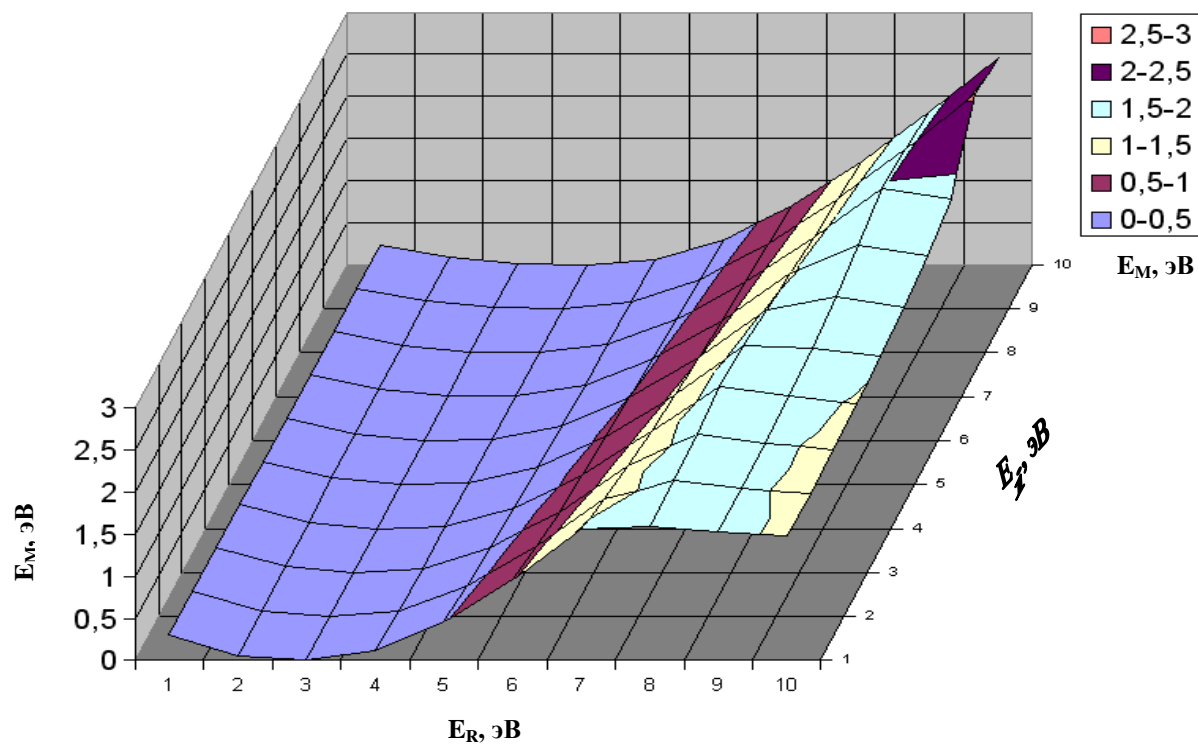


Рис.3б. Зависимость внутренней энергии E_M в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Kr$, после усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 100 рассчитываемых минимумов)

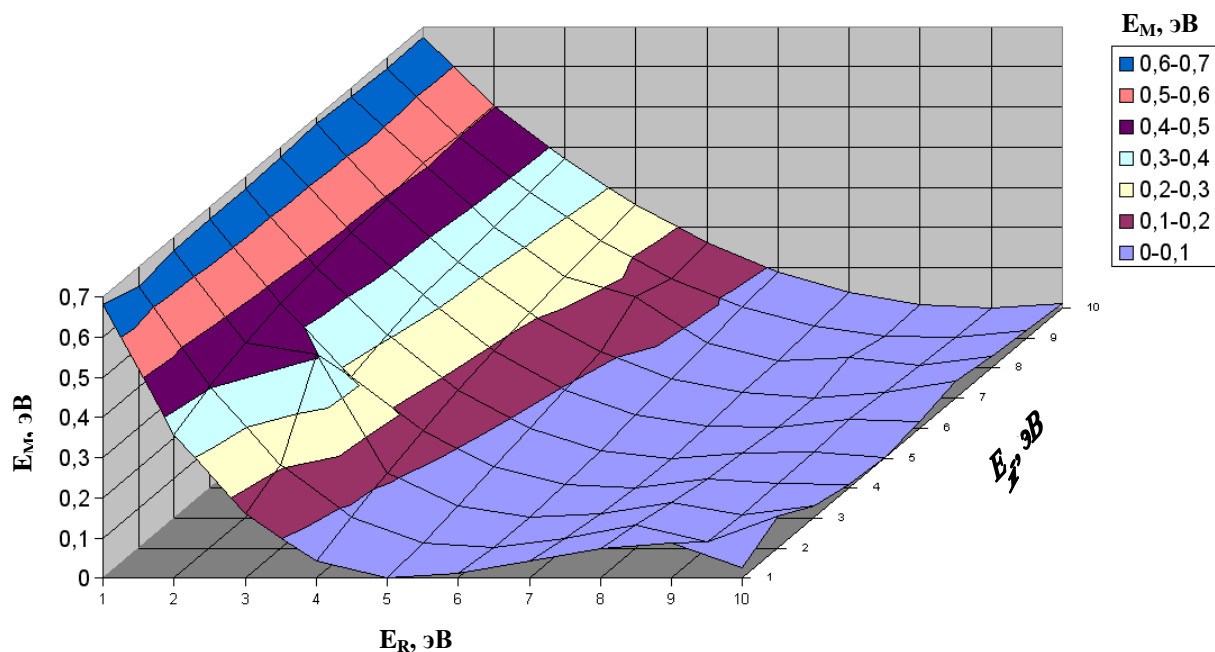


Рис.4а. Зависимость внутренней энергии E_M в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Hg$, до усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 5 рассчитываемых минимумов)

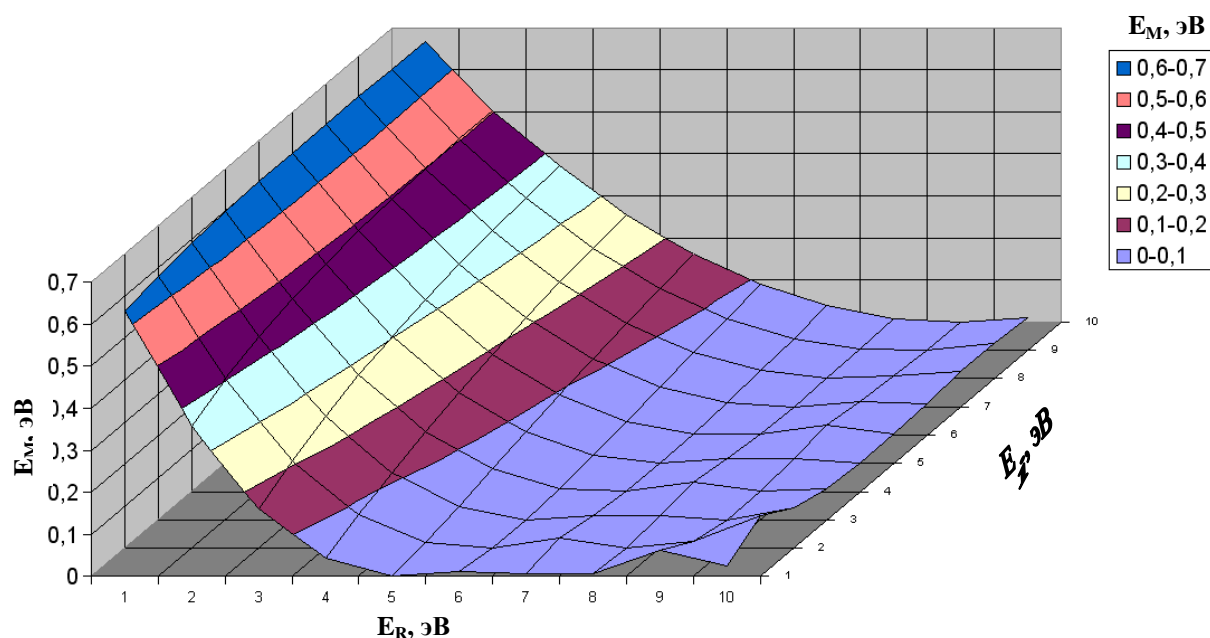


Рис.4б. Зависимость внутренней энергии E_M в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = Hg$, после усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 100 рассчитываемых минимумов)

Сравнение между собой рис.2а и 2б, 3а и 3б, 4а и 4б показывает, что принципиального изменения полученных закономерностей максимальной глубокой стабилизации молекулы CsBr в результате усовершенствования метода не происходит. Двухмерная поверхность

значений минимальной внутренней энергии молекулы CsBr от энергий реагентов стала существенно более гладкой и на ней устранены «выбросы», резко и необъяснимо отличающиеся от соседних значений E_M .

Более гладкими стали также поверхности построенных зависимостей значений прицельного параметра и углов ориентации в точках максимальной стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов. Например, на рис.5а и 5b показаны для сравнения соответственно зависимости значений прицельного параметра b_R в точке минимума внутренней энергии молекулы CsBr от энергий реагентов соответственно до и после усовершенствования метода борьбы с локальными минимумами при $R = K_T$. Из этих рисунков отчетливо видно, что с увеличением числа расчетов минимумов форма поверхности становится существенно более простой и гладкой, устраняются необъяснимые «пики», становятся видны зависимости значений кинематических параметров в точках минимумов от энергий реагентов. Общий, с малой степенью детализации, вид общей закономерности изменения значений прицельного параметра в точке минимума в зависимости от энергий реагентов, остается неизменным.

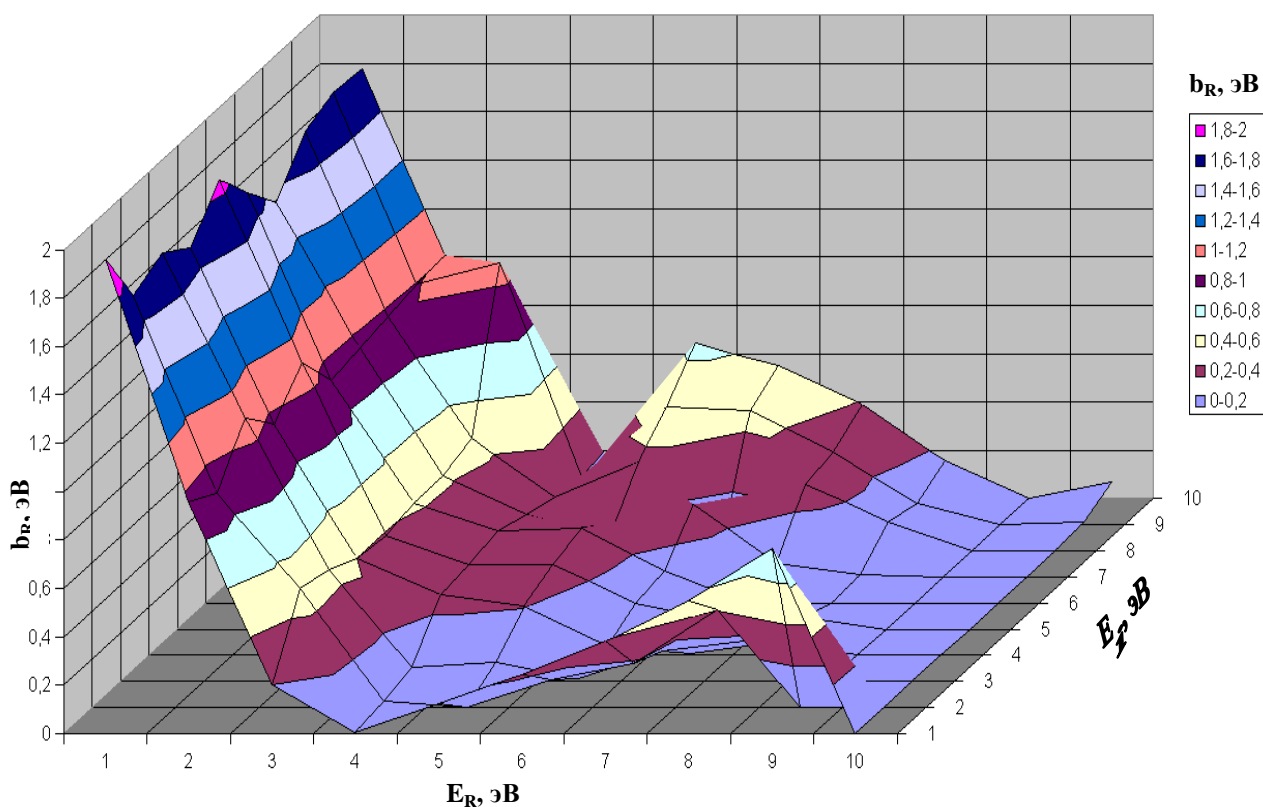


Рис.5а. Зависимость прицельного параметра b_R в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = K_T$, до усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 5 рассчитываемых минимумов)

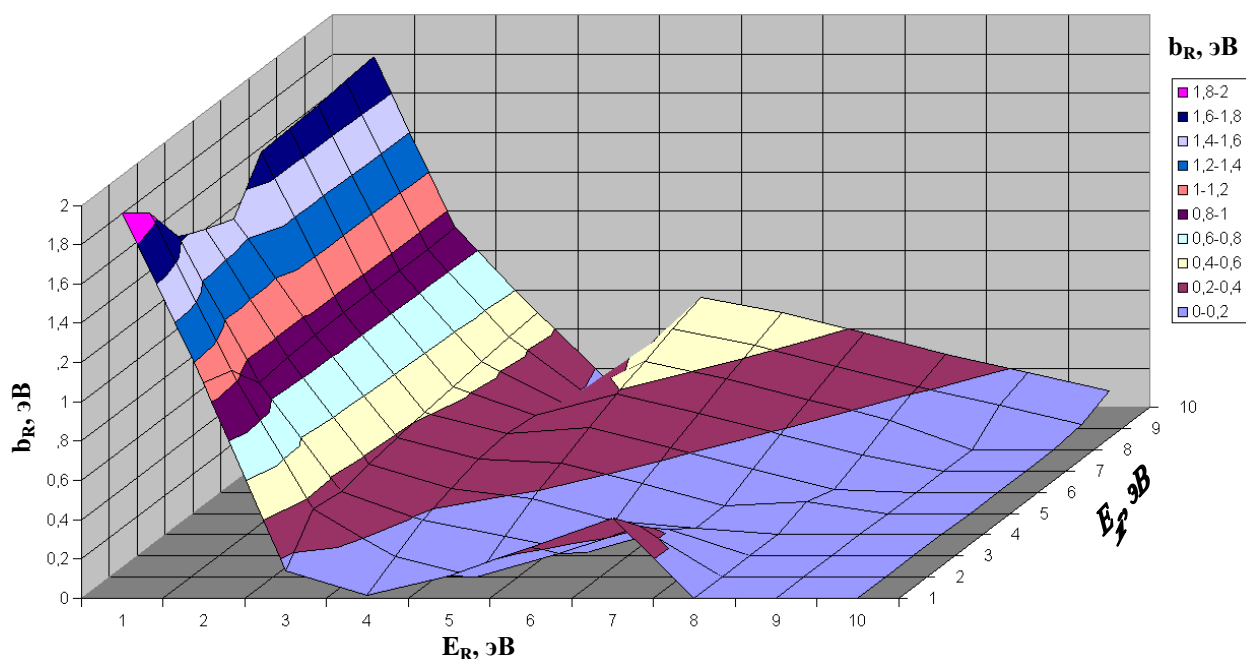


Рис.5b. Зависимость прицельного параметра b_R в точке наиболее глубокой стабилизации молекулы CsBr от энергий реагентов при $R = \text{Kr}$, после усовершенствования способа борьбы с локальными минимумами (выбор наиболее глубокого минимума из 100 рассчитываемых минимумов)

Из рисунков 2-5 можно сделать вывод, что после увеличения количества рассчитываемых минимумов до 100 из зависимостей значений параметров прямой трехтельной рекомбинации от значений энергий реагентов удалось устранить ложные «пики», вызванные попаданием в локальные минимумы, что позволит на основании полученных точных зависимостей анализировать детальную динамику исследуемого процесса в зависимости от значений начальных параметров. Представленные на рис.2b, 3b, 4b, 5b зависимости следует считать окончательными и точными в силу того, что графики в грубом приближении не меняются по сравнению с графиками на рис.2a, 3a, 4a, 5a, зато в более точном приближении устранены пики, мешающие установлению плавной закономерности, а также на основании того, что при 100 рассчитанных минимумах значения наиболее глубокого минимума дублируются многократно (до 50 раз из 100) с точностью до 10^{-5} эВ можно утверждать, что достигнут уже не локальный, а самый глубокий, соответствующий наиболее полной стабилизации молекулы. Кроме того, значения E_M , как видно из таблицы, на 90-95% находятся в небольшой окрестности полученного наиболее глубокого минимума (30-100%, в зависимости от E_i и E_R , находятся в пределах $0,1 E_M$).

4 Оценка разброса значений целевой функции в условиях множественных ложных минимумов

Разброс значений целевой функции в условиях множественных ложных минимумов возможно оценить по таким показателям, как разности между значениями целевой функции в локальных минимумах и ее значениями в точке наиболее глубокого минимума. Для сравнения таких значений для минимумов, полученных в настоящей работе, при разных (R , E_i , E_R) была проведена сортировка полученных для каждого (R , E_i , E_R) минимумов по возрастанию значений внутренней энергии E_M в них. Таким образом, минимумы были отсортированы по глубине, от наиболее глубокого к наименее глубокому. Затем были проанализированы разности между некоторыми по порядку отсортированными минимумами

и наиболее глубоким. Были проанализированы для каждого R по семь таких разностей: между 10-м минимумом (наименее глубоким среди 10 из 100 наиболее глубоких минимумов для данных R , E_i , E_R) и 1-м (наиболее глубоким) – dE_{M10} , 20-м и 1-м – dE_{M20} , 50-м и 1-м – dE_{M50} , 75-м и 1-м – dE_{M75} , 90-м и 1-м – dE_{M90} , 95-м и 1-м – dE_{M95} и, наконец, 100-м – наименее глубоким – и 1-м – dE_{M100} .

Кроме того, разброс значений целевой функции характеризуется числом минимумов из 100 для данных R , E_i , E_R , попадающих в малый интервал ε вблизи наиболее глубокого минимума. В данной работе в качестве таких критериев близости к наиболее глубокому минимуму были выбраны интервалы $\varepsilon \leq 0,00001$, $\varepsilon \leq 0,001$, $\varepsilon \leq 0,01$, а также условие, при выполнении которого ε не превышает одной десятой от значений E_M в точке наиболее глубокого минимума, – соответственно $p_{0,00001}$, $p_{0,001}$, $p_{0,01}$, $p_{0,1E_{Mmin}}$, и определено число минимумов, попадающих в них. Эти четыре значения были получены для каждого R .

Разброс значений целевой функции также характеризуется значениями среднего квадратического отклонения $\sigma_{общ}$ для всех 100 минимумов и среднего квадратического отклонения $\sigma_{0,01}$ для тех минимумов, в которых значение целевой функции превышает значение целевой функции в точке минимума не более, чем на $\varepsilon = 0,01$ эВ.

Для $R = Xe$ видно, что преобладающие значения dE_{M10} и dE_{M20} составляют $0 - 10^{-6}$ эВ, что говорит о том, что из 100 минимумов, рассчитываемых для каждого узла, не менее, а как правило больше, 10-20 минимумов дублируют наиболее глубокий минимум с точностью до 10^{-6} эВ. Около 50 минимумов, т.е. половина рассчитываемых минимумов, совпадают с наиболее глубоким с точностью до 10^{-4} эВ. 90-95 минимумов из 100 соответствуют наиболее глубокому минимуму с точностью до 10^{-2} эВ. Это говорит о низкой степени разброса получаемых локальных минимумов относительно глобального, наиболее глубокого минимума, соответствующего максимальной стабилизации молекулы $CsBr$.

Кроме того, при $R = Xe$ было проведено сравнение наиболее глубокого минимума для каждого узла (E_i , E_R) с более ранними результатами, полученными с помощью расчетов 5 минимумов для каждого узла из начальной точки, выбранной случайным образом среди всех значений (b , Θ , Φ), а также с результатами, полученными с помощью расчетов 100 минимумов для каждого узла, но начальная точка поиска выбиралась случайным образом вблизи полученных ранее значений наиболее глубокого из 5 минимумов. Сравнение результатов показало, что наилучшие результаты позволяет получить метод определения наименьшей внутренней энергии молекулы $CsBr$ в условиях множественных локальных минимумов, который используется в настоящей работе, и в котором реализован второй алгоритм – выбор наиболее глубокого минимума из 100 минимумов, начальные точки поиска которых выбираются случайным образом практически по всей области определения начальных параметров. Для всех узлов (E_i , E_R) полученные в настоящей работе минимальные значения E_M меньше либо равны соответствующим минимальным значениям E_M , полученным с помощью двух предыдущих методов – метода, примененного в [1], где производится выбор наиболее глубокого минимума из 5 минимумов, начальные точки поиска которых были выбраны случайно по всей области определения начальных параметров, а также выше описанного метода, в котором реализован первый алгоритм – выбор наиболее глубокого минимума из 100 минимумов, начальные точки поиска которых выбираются случайным образом в малой окрестности минимумов, полученных в [1].

Для $R = Kr$ преобладающие значения dE_{M10} и dE_{M20} составляют $0 - 10^{-6}$ эВ, как и для $R = Hg$, что говорит о большом количестве минимумов, дублирующих наиболее глубокий минимум с точностью до 10^{-6} эВ, и, следовательно, о высокой точности усовершенствованного в настоящей работе метода борьбы с локальными минимумами. Около 50 минимумов, т.е. половина рассчитываемых минимумов, совпадают с наиболее

глубоким с точностью до $10^{-4} - 10^{-3}$ эВ. 85-90 минимумов из 100 соответствуют наиболее глубокому минимуму с точностью до 10^{-2} эВ.

5 Использование средней квадратичной оценки целевой функции и определение качественных характеристик гиперповерхности

Для оценки точности расчетов использовались общее, по всем $n = 100$ рассчитываемым минимумам, среднее квадратическое отклонение полученных минимальных значений внутренней энергии E_M , определяемое по формуле:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (E_{M_i} - \overline{E_M})^2}, \quad (6)$$

где $n = 100$ – число рассчитываемых для каждого узла (R, E_i, E_R) минимумов;

E_{M_i} – внутренняя энергия молекулы CsBr для i -го минимума;

$\overline{E_M}$ – математическое ожидание внутренней энергии молекулы CsBr;

а также среднее квадратическое отклонение минимальных значений внутренней энергии молекулы CsBr для тех минимальных значений, которые превышают значение внутренней энергии E_M в наиболее глубоком минимуме не более, чем на 0,01 эВ:

$$\sigma_{0,01} = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (E_{M_i} - \overline{E_M})^2}, \quad (7)$$

где k – число минимумов внутренней энергии E_M молекулы CsBr для каждого узла (R, E_i, E_R), в которых значение E_M превышает значение E_M в самом глубоком из 100 рассчитанных минимумов не более, чем на 0,01 эВ;

E_{M_i} – внутренняя энергия молекулы CsBr для i -го минимума, где $i = 1..k$;

$\overline{E_M}$ – математическое ожидание внутренней энергии молекулы CsBr для тех значений E_M , которые превышают значение E_M в наиболее глубоком минимуме не более, чем на 0,01 эВ.

Более информативным показателем точности расчетов является $\sigma_{0,01}$, характеризующий степень разброса подавляющего большинства рассчитанных минимумов относительно наиболее глубокого минимума.

Такие значения были определены для $R = \text{Xe}, \text{Kr}, \text{Hg}$, а также для всех моделированных перестановок – определении условий максимальной стабилизации молекулы CsBr для ППЭ ксенона при массе третьего тела – криптона, ППЭ ксенона при массе ртути, ППЭ криптона при массе ксенона и ртути соответственно, а также ППЭ ртути при массе ксенона и криптона соответственно.

Для $R = \text{Xe}$ значения $\sigma_{\text{общ}}$ находятся в интервале от 0,00011 эВ до 0,233 эВ, преимущественно 10^{-3} - 10^{-2} эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 43 до 100, преимущественно 90-95. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,000046 эВ (при $E_i = 6$ эВ, $E_R = 9$ эВ) до 0,00512 эВ (при $E_i = 3$ эВ, $E_R = 9$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для $R = \text{Kr}$ $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,000001 эВ до 0,148 эВ, среди которых в основном $10^{-4} - 10^{-2}$ эВ для низких значений E_R и $10^{-2} - 10^{-1}$ эВ – для высоких значений E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 29 до 100, для подавляющего числа узлов (E_i, E_R) 80-90. Среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ принимает значения от 0,000001 эВ (при $E_i = 2$ эВ, $E_R = 5$ эВ) до 0,00345 эВ (при $E_i = 10$

эВ, $E_R = 10$ эВ), с преобладающими значениями, как и для $R = \text{Kr}$, расположенными в интервале $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для $R = \text{Hg}$ $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,000889 эВ до 0,244 эВ, преобладающие значения – $10^{-2} - 10^{-1}$ эВ, вне зависимости от значений E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 25 до 100 минимумов, для подавляющего числа узлов (E_i, E_R) – 80-90 минимумов. Значения $\sigma_{0,01}$ составляют от 0,000148 эВ (при $E_i = 3$ эВ, $E_R = 10$ эВ) до 0,004486 эВ (при $E_i = 9$ эВ, $E_R = 10$ эВ).

Для ППЭ, соответствующей третьему телу – ксенону, при массе третьего тела, равной массе криптона, $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,000002 эВ до 0,145 эВ, преимущественно $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 62 до 100, преимущественно 95-100. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,000002 эВ (при $E_i = 9$ эВ, $E_R = 4$ эВ) до 0,00385 эВ (при $E_i = 7$ эВ, $E_R = 9$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для ППЭ, соответствующей третьему телу – ксенону, при массе третьего тела, равной массе ртути, $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,0009 эВ до 0,413 эВ, преимущественно $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 32 до 100, преимущественно 90-100. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,000216 эВ (при $E_i = 8$ эВ, $E_R = 4$ эВ) до 0,00485 эВ (при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 5$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для ППЭ, соответствующей третьему телу – криптону, при массе третьего тела, равной массе ксенона, $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,00182 эВ до 0,719 эВ, преимущественно $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 27 до 100, преимущественно 85-90. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,000046 эВ (при $E_i = 3$ эВ, $E_R = 10$ эВ) до 0,00421 эВ (при $E_i = 7$ эВ, $E_R = 4$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для ППЭ, соответствующей третьему телу – криптону, при массе третьего тела, равной массе ртути, $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,00099 эВ до 0,474 эВ, преимущественно $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 18 до 100, преимущественно 80-85. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,000511 эВ (при $E_i = 2$ эВ, $E_R = 2$ эВ) до 0,00399 эВ (при $E_i = 4$ эВ, $E_R = 1$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для ППЭ, соответствующей третьему телу – ртути, при массе третьего тела, равной массе ксенона, $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,002 эВ до 0,163 эВ, преимущественно $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 32 до 100, преимущественно 85-90. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,00084 эВ (при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 4$ эВ) до 0,00391 эВ (при $E_i = 10$ эВ, $E_R = 8$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Для ППЭ, соответствующей третьему телу – ртути, при массе третьего тела, равной массе криптона, $\sigma_{\text{общ}}$ составляет от 0,00047 эВ до 0,233 эВ, преимущественно $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ при низких значениях E_R и порядка 10^{-1} эВ – при высоких значениях E_R . Количество

минимумов из 100, попадающих в окрестность 0,01 эВ от наиболее глубокого, составляет от 43 до 100, преимущественно 90-95. Среди этих минимумов среднее квадратическое отклонение $\sigma_{0,01}$ составляет от 0,00011 эВ (при $E_i = 3$ эВ, $E_R = 2$ эВ) до 0,00338 эВ (при $E_i = 8$ эВ, $E_R = 1$ эВ), преимущественно $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Полученные значения $\sigma_{общ}$, $\sigma_{0,01}$, количества минимумов из 100 для каждого узла (E_i, E_R) показывают высокую точность выбранного метода деформированного многогранника в применении его к задаче определения условий максимальной стабилизации молекулы CsBr. Значения $\sigma_{0,01}$, полученные в настоящей работе, показывают, что преобладающее число рассчитываемых минимумов лежит в малой окрестности от наиболее глубокого минимума, что значительное число минимумов (10%-50%) практически полностью совпадает с наиболее глубоким минимумом (с точностью до 10^{-5} эВ), а разброс локальных минимумов относительно наиболее глубокого минимума невелик.

Заключение

Метод деформируемого многогранника позволяет исследовать условия образования стабилизированных в столкновениях с третьим телом продуктов прямой трехтельной рекомбинации. В исследованных областях энергий центральных столкновений ионов Cs^+ и Br^- от 1 до 10 эВ и энергий атома Хе в качестве третьего тела от 1 эВ до 10 эВ минимальная внутренняя энергия образующихся молекул CsBr, стабилизированных взаимодействием с третьим телом, находится в диапазоне от 0 до 0,7 эВ.

В настоящей работе были разработаны меры нейтрализации влияния сложной формы поверхности целевой функции – внутренней энергии молекулы CsBr. Эти меры состоят в увеличении числа расчетов минимумов для каждого узла (R, E_i, E_R) и сравнении различных способов таких расчетов, что позволяет выбрать наиболее эффективный способ борьбы с множественностью локальных минимумов целевой функции. Полученные для каждого узла результаты были проанализированы на количество и разброс локальных минимумов по отношению к наиболее глубокому. Этот анализ показал, что в большинстве случаев (порядка 80%-95%) разброс минимумов относительно наиболее глубокого, невелик и не превышает 0,01 эВ. От 10% до 50% - для разных узлов – минимумов совпадают с наиболее глубоким минимумом с высокой точностью – $10^{-6} - 10^{-5}$ эВ.

Полученные методом деформируемого многогранника результаты показывают высокую эффективность этого метода. Кроме этого метод перспективен для исследования более сложных систем, таких, как, например, рекомбинация при нецентральных столкновениях ионов и распределения образующихся продуктов по колебательной и вращательной энергиям.

Авторы приносят благодарность В.М. Азриелю, Д.Б. Кабанову, Л.И. Колесниковой и М.Б. Севрюку за полезные обсуждения и помощь в работе.

Литература

1. Кабанов Д.Б., Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2009-10-13-001_.pdf
2. Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. <http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2010-10-25-001.pdf>
3. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-23-002.pdf>
4. Рыков А.С. Методы деформируемых конфигураций // Информационная математика. 2001. № 1. С. 167.

5. Рыков А.С. Системный анализ: модели и методы принятия решений и поисковой оптимизации // М.: Издательский дом МИСиС, 2009. 608 с.
6. Рыков А.С. Поисковая оптимизация. Методы деформируемых конфигураций // М.: Наука, 1993. 216 с.
7. Azriel V.M., Kolesnikova E.V., Rusin L.Yu., and Sevryuk M.B. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 25. P. 7055.

Статья поступила в редакцию 18 мая 2012 г.